



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 16.I.1969 (P 131 223)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 1.07.1974

Kl. 8m,1/01

MKP D06p 3/54

Właściciel patentu: Toms River Chemical Corporation, Toms River (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób barwienia i drukowania włókien poliestrowych

1

Wynalazek dotyczy barwienia i drukowania włókien poliestrowych.

Znany jest sposób barwienia włókien syntetycznych za pomocą barwników stanowiących 2-nitro-4-sulfonamido-dwufenyloaminę, w których grupa sulfonamidowa jest ewentualnie podstawiona rodnikiem fenylowym. Barwniki te są jednak nieprzydatne do barwienia włókien poliestrowych, gdyż dają wybarwienia niezadowalające, a zwłaszcza odznaczające się łatwością sublimowania.

Wiadomo, że włókna poliestrowe trudno się barwią co częściowo związane jest z hydrofobowością włókien. W farbiarstwie poliestrów szerokie zastosowanie znalazła grupa barwników zwanych barwnikami zawieszinowymi. Barwniki zawieszinowe są przeważnie produktami nierozpuszczalnymi w wodzie i stosuje się je w stanie rozdrobnionym w postaci zawiesiny. Trudności związane z barwieniem włókien poliestrowych zostały wyeliminowane przez opracowanie odpowiednich sposobów nanoszenia barwników zawieszinowych na włókna. Jeden ze sposobów, który uzyskał duże znaczenie, polegający na nanoszeniu barwnika drogą napawania i następnym termicznym utrwaleniu, przydatny jest zwłaszcza do procesu ciągłego, prowadzonego z dużą szybkością. Według tego sposobu tkaninę włókienniczą napawa się, przeprowadzając ją przez wodną zawiesinę barwnika, po czym wyżyma między walcami. Do tego momentu barwnik jest tylko luźno związany z włóknem. W celu utrwalenia barwnika wyżęty materiał poddaje się krótkiej i intensywnej obróbce ter-

2

micznej w temperaturze podwyższonej, to jest około 120—220°C. Jest więc oczywiste, że barwnik stosowany w tym sposobie musi być odporny na sublimację, gdyż w przeciwnym przypadku ułotniłyby się częściowo lub całkowicie z włókna.

Przedmiotem wynalazku jest sposób barwienia i drukowania materiału z włókna poliestrowego, zwłaszcza politereftalanu etylowego, polegający na tym, że farbuje się barwnikiem o wzorze 1, w którym A oznacza zwykle wiązanie, alifatyczny rodnik węglowodorowy zawierający 1—12 atomów węgla, o ewentualnie rozgałęzionym łańcuchu, rodnik m- lub p-fenyłowy, rodnik p,p'-dwufenyłowy o ogólnym wzorze 2, w którym B oznacza grupę metylenową, atom tlenu lub atom siarki albo resztę o wzorze —NR₅, w którym R₅ oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy lub hydroksyalkilowy o nie więcej jak 5 atomach węgla, rodnik cykloheksylowy lub ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, R₁ i R₂ każde oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy lub rodnik cykloheksylowy albo ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, albo jeśli symbol A oznacza rodnik alkilenowy wówczas R₁ i R₂ ewentualnie tworzą razem rodnik alkilenowy, a Y i Z każde oznacza resztę cykloheksylową lub aromatyczną o wzorze 3 lub o wzorze 4, w których to wzorach każdy z symboli R₃ i R₄ oznacza atom wodoru, niski rodnik alkilowy, alkoksylowy, atom chlorowca, rodnik trójfluorometyłowy, rodnik acyloaminowy, grupę o wzorze

3

5

10

15

20

25

40

45

50

55

60

65

strumieniu ciepłego powietrza. Sposób utrwalania termicznego nadaje się zwłaszcza do barwienia tkanin z mieszaniny włókna, składających się z włókien poliestrowych i celulozowych, a zwłaszcza bawełny. W przypadku stosowania bawełny kąpiel do napawania zawiera oprócz barwnika według wynalazku barwniki do barwienia bawełny, przykładowo barwniki bezpośrednie, lub kadziowe, lub tak zwane barwniki reaktywne, to jest barwniki reagujące z włóknem celulozowym z wytworzeniem wiązania chemicznego, na przykład barwniki zawierające rodnik chlorotriazyny lub chlorodiazyny. W przypadku stosowania barwników chlorotriazynowych lub chlorodiazynowych do kąpeli napawającej wprowadza się korzystnie środek wiążący kwas, na przykład węglan metalu alkalicznego, fosforan metalu alkalicznego, boran lub nadboran metalu alkalicznego lub mieszaninę tych środków.

Przy stosowaniu barwników kadziowych napawania tkaninę, po obróbce termicznej, traktuje się alkalicznymi roztworami środków redukujących znanych w farbiarstwie kadziowym. Z reguły wybarwienia otrzymane sposobem według wynalazku poddaje się obróbce polegającej na przykład na traktowaniu wodnym roztworem niejonowego środka piorącego. Według wynalazku barwniki można nanosić zarówno przez nasycenie jak też przez drukowanie. W tym celu stosuje się farbę drukarską, zawierającą znane drukarskie środki pomocnicze, subtelnie rozdrobiony barwnik, ewentualnie razem z jednym z wymienionych barwników do bawełny i ewentualnie mocznik i/lub środek wiążący kwas. Sposobem według wynalazku uzyskuje się intensywne wybarwienia jak i druki o żywych kolorach charakteryzujące się dobrym wbudowaniem barwnika.

Przy stosowaniu tkanin zwanych plisowanych odporność na sublimację ma jeszcze większe znaczenie ponieważ przy ich wytwarzaniu tkaninę ogrzewa się przez dłuższy czas do wysokich temperatur.

W sposobie według wynalazku korzystnie stosuje się barwniki o wzorze 1, w którym R_1 , R_2 , Y i Z mają wyżej podane znaczenie, a symbol A oznacza grupę o wzorze 2, w którym B oznacza grupę metylenową, albo atom tlenu lub siarki.

Istotną cechą sposobu według wynalazku jest to, że barwnik nanoszony jest na materiał sposobem ciągłym, po czym utrwalany w podwyższonej temperaturze. Wybarwiony materiał poddaje się procesowi wykańczania metodą stałego prasowania (permanent press).

Cenną zaletą sposobu według wynalazku jest to, że uzyskuje się wybarwienia o dużej odporności na działanie światła. Zaleta ta jest szczególnie istotna gdyż szereg wybarwień uzyskiwanych za pomocą znanych barwników o odcieniach od niebieskich do zielonych charakteryzuje się stosunkowo dużą wrażliwością na działanie światła.

Jako poliestry odpowiednie do barwienia sposobem według wynalazku wymienia się syntetyczne wielocząsteczkowe poliestery, na przykład wielocząsteczkowe liniowe poliestry, których cząsteczki zawierają powtarzające się elementy, związane ze sobą mostkami estrowymi. Jako monomery do syntezy wielocząstkowych poliestrów można stosować dwuzasadowe kwasy aromatyczne, na przykład kwas tereftalowy, dwufenylo-4,4'-dwukarboksylowy i/lub kwas 4,4'-dwukarboksylodwufenylosulfon, oraz związki dwuhydroksylowe, jak glikole, na przykład glikol etylenowy, glikol dwuetylowy, gli-

kol trójetylowy, glikol propylenowy i/lub butylenowy oraz inne diole na przykład cykloheksandiol. Spośród znanych włókien poliestrowych wymienia się na przykład DACRON, TERYLEN, FORTREL, TREWIRA, TERLANKA, KODEL, VICRON itd. Sposób według wynalazku jest oczywiście przydatny do barwienia mieszanych włókien poliestrowych z włóknami celulozowymi. Włókna celulozowe obejmują włókna z naturalnej celulozy, na przykład włókna z lnu lub zwłaszcza bawełny oraz włókna z regenerowanej celulozy, na przykład wiskozę i jedwab miedziowy. Barwniki według wynalazku nadają się również do barwienia wielu innych produktów organicznych, na przykład tworzyw sztucznych, jak na przykład gumy, kauczuku, kazeiny, polimerów na przykład polichloru winylu i jego kopolimerów, poliwinylacetali, polietylenu, polipropylenu, polistyrenu i jego kopolimerów z poliestrami nienasyconych kwasów dwukarboksylowych i dioli, poliakrylanów i ich kopolimerów, silikonów i żywic silikonowych.

Pigmenty stosowane w sposobie według wynalazku są również odpowiednie do wytwarzania barwionych żywic polikondensacyjnych, zwłaszcza aminoplastów, na przykład żywic mocznikowo-formaldehidowych lub melaminowo-formaldehidowych, barwionych żywic poliaddycyjnych, na przykład żywic epoksydowych, poliuretanowych, lub alkiłowych, do wytworzenia kolorowych lakierów zawierających jedną lub kilka podanych żywic. Pigmenty mogą służyć również do barwienia wodnych zawiesin podanych żywic, lub prekondensatów, zawierających także rozpuszczalniki organiczne, na przykład emulsji typu olej w wodzie lub woda w oleju. Takie emulsje służą zwłaszcza do napawania, drukowania materiałów włókienniczych lub innych wyrobów płaskich na przykład papieru, skóry, tkanin z włókna szklanego, które ewentualnie utrwała się na gorąco. Pigmenty stosowane w sposobie można używać do barwienia w czasie przedzenia na przykład wiskozy, estrów celulozy lub poliakrylonitrylu. Inną dziedziną ich zastosowania jest wytwarzanie artykułów kosmetycznych. W niżej podanych przykładach, części oznaczają części wagowe, o ile nie podano inaczej, procenty oznaczają procenty wagowe, temperatura jest podana w stopniach Celsjusza.

Przykład I. 50 g N,N'-etyleno-bis-4-chloro-3-nitrobenzeno-1-sulfonamidu, 22 g aniliny, 50 g bezwodnego octanu sodu, 650 g 75% etanolu ogrzewano w ciągu 24 godzin w autoklawie w temperaturze 130°C. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną przesączono. Pozostałość przemyto najpierw etanolem następnie gorącą wodą i ponownie przesączono, po czym przemywano na filtrze aż do usunięcia chlorków. Otrzymano 45 g N,N'-etyleno-bis-4-fenylenoamino-3-nitro-benzeno-1-sulfonamid, który barwi włókna poliestrowe na żółte kolory. Stosowany jako produkt wyjściowy N,N'-etyleno-4-chloro-3-nitro-benzeno-1-sulfonamid otrzymano w następujący sposób: 6 g etylenodwuaminy rozpuszczono w 60 g wody przy temperaturze 2°. Do otrzymanego roztworu dodano w ciągu 15 minut przy mieszaniu 73 g wilgotnej pasty zawierającej 54 g chlorku 4-chloro-3-nitrobenzeno-1-sulfonylu, resztę stanowiła woda. Mieszaninę, mieszając, ogrzewano w ciągu 30 minut do temperatury 60°C. W ciągu 2 godzin dodano powoli 16,5 g 50% wodnego ługu sodowego do zneutralizo-

wania mieszaniny. Wytrącony produkt odsączono i dokładnie przemyto wodą. Po przekrystalizowaniu z etanolu otrzymano 45 g bezbarwnego krystalicznego produktu (temperatura topnienia 221—222,5°C).

Przykład II. 51,4 g N,N'-metyloetyleno-bis-4-chloro-3-nitrobenzeno-1-sulfonamidu i 22,5 g aniliny wprowadzono do roztworu 110 g octanu sodu w 73 g wody przy temperaturze 90°C i przy mieszaniu ogrzewano w ciągu 20 godzin do temperatury 120°C. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 80 g wody, przesączono, a osad przemyto dokładnie gorącą wodą. Otrzymano 60,5 g N,N'-metyloetyleno-bis-4-chloro-4-nitrobenzeno-1-sulfonamidu, który barwi włókna poliestrowe na żółte kolory.

Przykład III. 54,6 g N,N'-fenyleno-bis-4-chloro-3-nitrobenzeno-1-sulfonamidu i 22,5 g aniliny wprowadzono do roztworu 110 g octanu sodu w 73 g wody przy temperaturze 90°C i ogrzewano, przy mieszaniu, w ciągu 20 godzin do temperatury 120°C. Mieszaninę reakcyjną zadano 80 g wody i przesączono. Stały osad przemyto dokładnie gorącą wodą i wysuszono. Otrzymano 59 g N,N'-fenyleno-bis-feniloamino-3-nitrobenzeno-1-sulfonamidu, który barwi włókna poliestrowe na żółte kolory. Stosowany jako produkt wyjściowy N,N'-p-fenyleno-bis-4-chloro-3-nitrobenzeno-1-sulfonamid otrzymano w sposób następujący: 73 g wilgotnej pasty zawierającej 51 g chloru 4-chloro-3-nitrobenzeno-1-sulfonylu i wodę wprowadzono przy mieszaniu do mieszaniny składającej się z 11 g p-fenylenodwuaminy 24 g bezwodnego octanu sodu i 45 g acetonu, przy czym naczynie reakcyjne chłodzono z zewnątrz. Mieszaninę reakcyjną ogrzano i ogrzewano w ciągu 30 minut do temperatury 55°C, po czym rozcieńczono wodą i przesączono. Osad przemyto najpierw etanolem, następnie gorącą wodą.

Przykład IV. 50 g N,N'-etyleno-bis-4-chloro-3-nitrobenzeno-1-sulfonamidu, 24 g cykloheksyloaminy wprowadzono do roztworu 120 g octanu sodu w 80 g wody przy temperaturze 90°C i mieszaniu w ciągu 18 godzin przy temperaturze 116°C. Mieszaninę rozcieńczono 200 g wody i przesączono. Osad przemyto gorącą wodą i wysuszono. Otrzymano 58 g N,N'-etyleno-bis-4-cykloheksyloamino-3-nitrobenzeno-1-sulfonamid. Barwnik ten barwi włókna poliestrowe na zielonkawo-żółte kolory.

Przykład V. 51,3 g N,N'-(1,3-propyleno-bis)-4-chloro-3-nitro-1-sulfonamid i 22 g metoksypropyloaminy mieszano w roztworze 120 g octanu sodu w 80 g wody w ciągu 18 godzin przy temperaturze 116°C. Mieszaninę reakcyjną rozcieńczono 250 g wody chłodzono zestalenia się wytrąconego oleistego produktu, po czym zestalony produkt odsączono. Osad przemyto dokładnie wodą po czym metanolem. Otrzymano 52,5 g N,N'-(1,3-propyleno-bis)-4- ω -metoksypropylo-amino-3-nitrobenzeno-1-sulfonamidu. Barwnik ten barwi włókna poliestrowe na zielonkawożółte kolory.

Przykład VI. Niżej podane żółte barwniki otrzymano postępując według przykładu I przy stosowaniu jako dwuaminy równoważnych ilości amin o wzorach 9—33.

Przykład VII. 15 g N,N'-etyleno-bis-4-fenyleno-amino-3-nitrobenzeno-1-sulfonamidu (przykład I) zmieszano miało w młynie kulowym z 10 g produktu kondensacji kwasu naftaleno-2-sulfonowego i formaldehydu oraz 75 g wody, tkaninę z politereftalanu etylowego nasycono wodną kąpielą zawierającą w litrze 67 g otrzymanej zawiesiny barwnika i 0,5 g alginianu sodu i wyżęto do przyrostu wagi wynoszącego 65%. Napawany materiał wysuszono na powietrzu, po czym ogrzano w ciągu 1 minuty do temperatury 220°C. Następnie wybarwioną tkaninę płukano w ciągu 5 minut we wrzącym 3% roztworze soli sodowej kwasu dwuizobutylo-naftaleno-sulfonowego i 5% węglanu sodu. Otrzymano żółte wybarwienie odznaczające się dobrą penetracją i doskonałą trwałością na światło i sublimację.

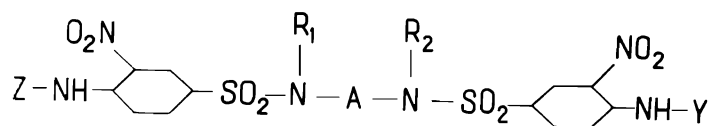
Przykład VIII. Powtórzono sposób barwienia podany w przykładzie VII, stosując każdorazowo 15 g barwnika używanego w przykładach II—VI. Uzyskano wyniki analogiczne. Powtórzono sposób barwienia podany w przykładzie VII stosując każdorazowo po 7,5 g barwników otrzymanych według przykładów II i III. Otrzymano żółte wybarwienie odznaczające się dobrą penetracją i doskonałą odpornością na światło i sublimację.

W analogiczny sposób można stosować mieszaniny barwników według przykładów II—VI.

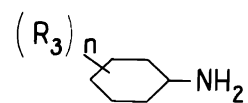
Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób barwienia i drukowania włókien poliestrowych, **znamienny tym**, że stosuje się barwnik o ogólnym wzorze 1, w którym A oznacza zwykle wiązanie, alifatyczny rodnik węglowodorowy zawierający 1—12 atomów węgla, o ewentualnie rozgałęzionym łańcuchu, rodnik m- lub p-fenyłowy, rodnik p,p'-dwufenyłowy o ogólnym wzorze 2, w którym B oznacza grupę metylenową, atom tlenu lub atom siarki albo resztę o wzorze —NR₅, w którym R₅ oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy lub hydroksyalkilowy o nie więcej jak 5 atomach węgla, rodnik cykloheksylo-owy lub ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, R₁ i R₂ każde, oznacza atom wodoru, niskocząsteczkowy rodnik alkilowy, hydroksyalkilowy lub rodnik cykloheksylo-owy albo ewentualnie podstawiony rodnik fenyłowy, albo jeśli symbol A oznacza rodnik alkilenowy wówczas R₁ i R₂ ewentualnie tworzą razem rodnik alkilenowy, a Y i Z każde oznacza resztę cykloheksylo-ową lub resztę aromatyczną o wzorze 3 lub o wzorze 4, w których to wzorach każdy z symboli R₃ i R₄ oznacza atom wodoru, niski rodnik alkilowy, alkoksylo-owy, atom chlorowca, rodnik trójfluorometyłowy, rodnik acyloaminowy, grupę o wzorze —SO₂NH₂ lub o wzorze —CONH₂, a symbol n oznacza wartość liczbowa 0, 1, 2 lub 3.

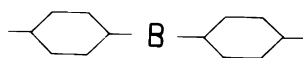
2. Sposób według zastr. 1, **znamienny tym**, że barwnik o wzorze 1 nanosi się na włókna sposobem ciągłym, po czym wybarwienie utrzuca się w podwyższonej temperaturze.



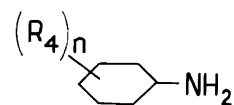
Wzór 1



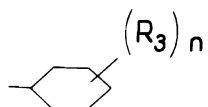
Wzór 6



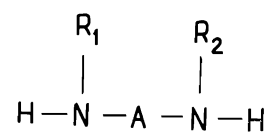
Wzór 2



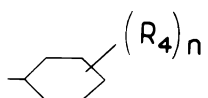
Wzór 7



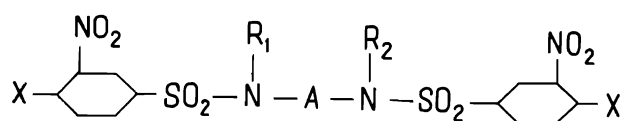
Wzór 3



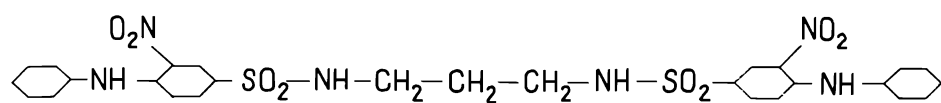
Wzór 8



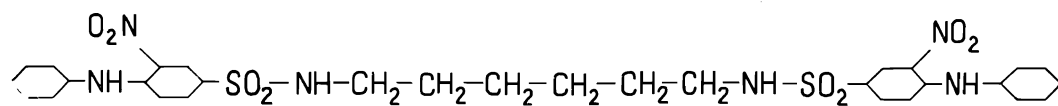
Wzór 4



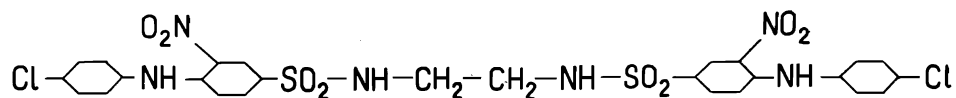
Wzór 5



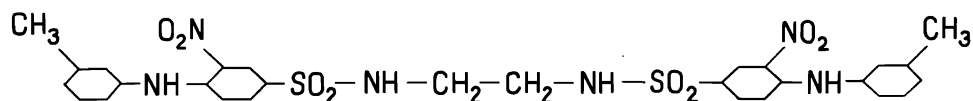
Wzór 9



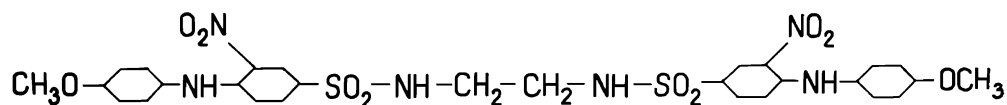
Wzór 10



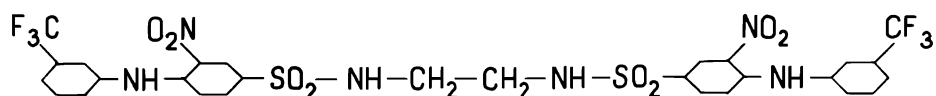
Wzór 11



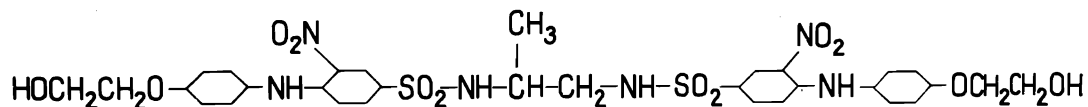
Wzór 12



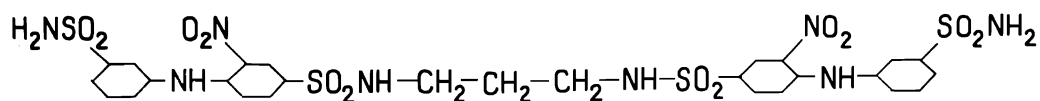
Wzór 13



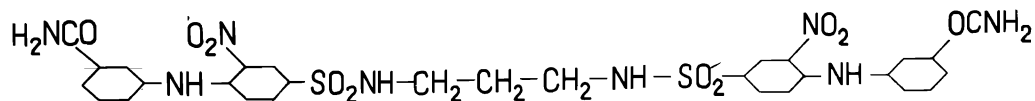
Wzór 14



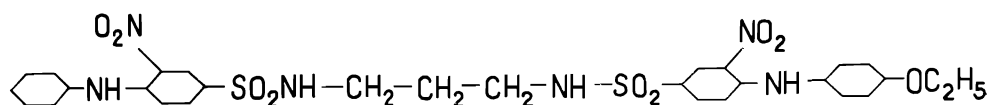
Wzór 15

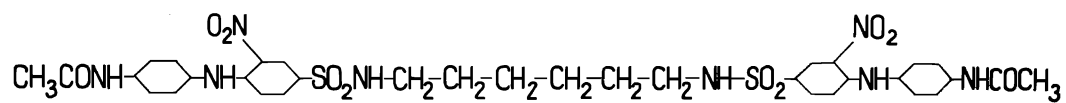


Wzór 16

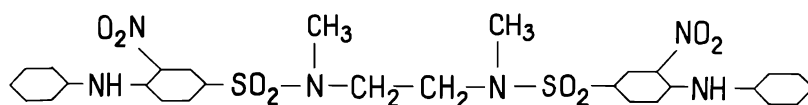


Wzór 17

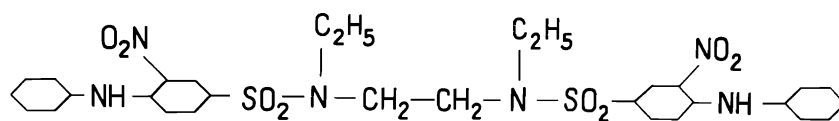




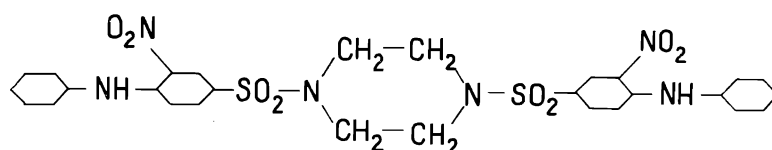
Wzór 19



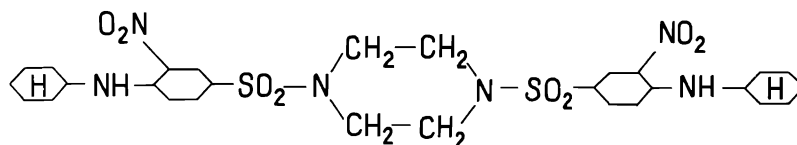
Wzór 20



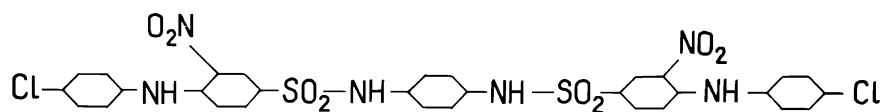
Wzór 21



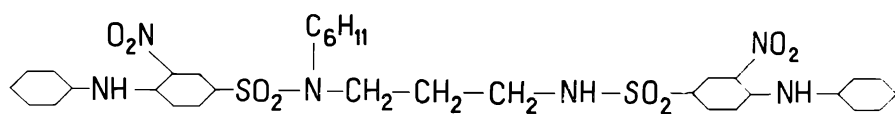
Wzór 22



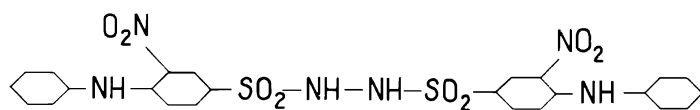
Wzór 23



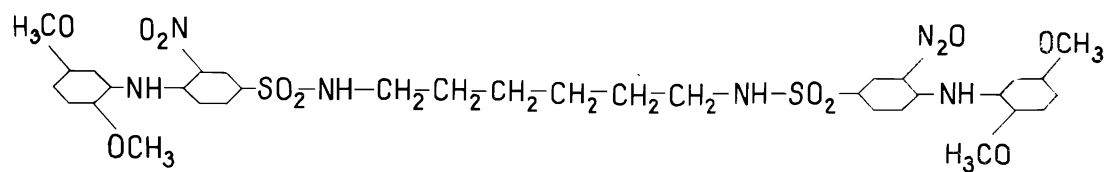
Wzór 24



Wzór 31



Wzór 32



Wzór 33